

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085336 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 7/04**, B05D 7/00

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/051138

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2005 (02.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 787.4 5. März 2004 (05.03.2004) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MULTILAYERED FILM F AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN FOLIE F UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a multilayered film F during which: a. a base lacquer layer 1a is applied to a carrier film and a remaining content of volatile substances of x is set to less than 10 % by weight whereby resulting in a conditioned base lacquer layer 1b; b. the resulting composite is subjected to a temperature of lower than 50 °C; c. a second pigmented base lacquer layer 2a is optionally applied to the base lacquer layer 1b, and a remaining content of volatile substances of y is set to less than 10 % by weight whereby resulting in a conditioned base lacquer layer 2b; d. the optionally resulting composite is held to a temperature of lower than 50 °C, and; e. a clear lacquer coat is applied to the base lacquer layer 1b or 2b, and a remaining content of volatile substances of z is set to less than 5 % by weight whereby resulting in a conditioned, deformable clear lacquer layer 3b that can be cured thermally and/or by means of actinic radiation. The invention also relates to the use of the multilayered film F for producing chromophoric and/or effect-producing films.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie F, bei dem a. eine Basislackschicht 1a auf eine Trägerfolie aufgetragen und auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von x < 10 Gew.-% eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 1b resultiert, b. der resultierende Verbund auf eine Temperatur von < 50 °C eingestellt wird, c. gegebenenfalls eine zweite pigmentierten Basislackschicht 2a auf die Basislackschicht 1b aufgetragen und auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von y < 10 Gew.-% eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 2b resultiert, d. der gegebenenfalls resultierende Verbund auf eine Temperatur von < 50 °C eingestellt wird, und e. eine Klarlackschicht auf die Basislackschicht 1b oder 2b aufgetragen wird und auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von z < 5 Gew.-% eingestellt wird, wodurch eine konditionierte, verformbare, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlackschicht 3b resultiert; sowie die Verwendung der mehrschichtigen Folie F für die Herstellung farb- und/oder 25 effektgebender Folien.

WO 2005/085336 A1

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie F und ihre Verwendung**Gebiet der Erfindung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie F. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der nach dem neuen Verfahren hergestellten Folie F zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Beschichtungen auf dreidimensionalen Substraten, insbesondere auf Automobilkarosserien.

10

Stand der Technik

Farb- und/oder effektgebende Lackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen heute vorzugsweise aus mehreren 15 Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

20 Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht.

Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korrosionsschutz des Blechs. Sie wird von 25 der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet.

25

Die Füllerlackierung dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewährt aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagbeständigkeit. Gegebenenfalls kann die Füllerlackierung noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtons der Lackierung dienen.

30

Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die winkelabhängigen optischen Effekte bei. Dabei können sowohl die Helligkeit (Menge) als auch die Farbe (durch wellenlängenspezifische Absorption oder durch Interferenz) des reflektierten Lichts in Abhängigkeit des Betrachtungswinkels variieren, was auch als Helligkeits- und/oder 35 Farbflop bezeichnet wird.

Die Klarlackierung dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung.

5 Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, „Automobillacke“ verwiesen.

10 Mehrschichtlackierungen dieser Art, die alle an sie gerichteten Anforderungen in vollem Umfang erfüllen, werden von der Fachwelt häufig auch als Class-A-Oberflächen bezeichnet.

15 Nachteilig ist, dass die Applikation dieser farb- und/oder effektgebenden Lackierungen häufig in vier getrennten Schritten erfolgen muss, zwischen denen jeweils abgelüftet sowie gegebenenfalls auch eingearbeitet werden muss, was sehr aufwändige, dreidimensional ausgestaltete Lackierlinien in jedem Automobilwerk für die Lackierung von Karosserien und bei jedem Zulieferer für die Lackierung von Modulen und Anbauteilen erfordert und insgesamt zu einem hohen Zeit- und Arbeitsaufwand sowie zu erhöhten Energie- und Anlagekosten führt.

20 25 Außerdem hat sich in der Praxis herausgestellt, dass insbesondere die Applikationsbedingungen für die Basislacke das Farb- und das Flopverhalten der Basislackierungen stark beeinflussen kann. Gleichermaßen gilt für unterschiedliche Trocknungsbedingungen für die applizierten Basislackschichten, die wegen der Verwendung unterschiedlicher Substrate, wie Kunststoffe und Metalle, eingestellt werden müssen. Diese Faktoren machen in der Praxis aufwendige Maßnahmen zum Farbtonangleich von Bauteilen notwendig, die in einer Karosserie unmittelbar aneinander stoßen (colour matching).

30 Um diese Probleme von vornherein zu vermeiden, werden neuerdings mehrschichtige, farb- und/oder effektgebende Folien zur Beschichtung von Kraftfahrzeugkarosserien vorgeschlagen.

35 Diese mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden Folien umfassen bekanntermaßen eine Trägerfolie, mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Sie entsprechen in ihrem Aufbau somit den herkömmlichen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen.

Die mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden Folien sollen aber unter gleich bleibenden Bedingungen hergestellt werden und auf beliebige Substrate appliziert werden können, wodurch ein substrat- und verfahrensunabhängiger Farbton und/oder 5 optischer Effekt resultieren soll. Die Applikation soll durch Laminieren auf Metalle, Hinterspritzen mit thermoplastischen Kunststoffen, Hinterschäumen oder Hinterpressen erfolgen. Entsprechende Verfahren und Folien sind beispielsweise aus den amerikanischen Patenten US 4,810,540 A, US 4,931,324 A oder US 5,114,789 A, den europäischen Patenten EP 0 266 109 B 1, EP 0 285 071 B 1, EP 0 352 298 B 1 oder 10 EP 0 449 982 B 1, den europäischen Patentanmeldungen EP 0 050 794 A 1, EP 0 261 815 A 1, EP 0 395 266 A 2, EP 0 754 740 A 2 oder EP 0 949 120 A 1 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 96/40449 A 1 oder WO 03/016095 A 1 bekannt. In dieser Weise soll die Forderung der Automobilindustrie nach Class-A- 15 Oberflächen für Module und Anbauteile zur Herstellung neuer Automobilmodelle besser erfüllt werden können.

Allerdings sind die bisher bekannten Verfahren und farb- und/oder effektgebenden Folien nicht in der Lage, diese Forderung in vollem Umfang zu erfüllen.

20 Da die bekannten farb- und/oder effektgebenden Folien bei der Beschichtung von dreidimensionalen Substraten, insbesondere von Automobilkarosserien und Modulen und Anbauteilen hierfür, stark verstreckt werden, müssen ihre Basislackierungen und Klarlackierungen erheblich dicker sein als herkömmliche Basislackierungen und Klarlackierungen, damit ein isotroper Farbton, ein isotropes Flopverhalten und ein 25 hohes Deckvermögen der Basislackierung sowie die optischen und schützenden Funktionen der Klarlackierung überall gewährleistet bleiben. Die Erhöhung der Trockenschichtdicke führt aber bei der Herstellung und der Anwendung der bekannten farb- und/oder effektgebenden Folien zu einer Reihe von Problemen, die in Summe die Herstellung von Class-A-Oberflächen sehr erschweren.

30 So können die bekannten farb- und/oder effektgebenden Folien häufig nicht in dem Maße verstreckt werden, wie es für die Beschichtung kompliziert geformter dreidimensionaler Substrate notwendig wäre. Wird dies dennoch versucht, kann es zur mechanischen Beschädigung und/oder Delamination einzelner oder aller Schichten 35 kommen.

Die erforderlichen höheren Trockenschichtdicken bedingen bei der Herstellung der bekannten farb- und/oder effektgebenden Folien einen viel höheren Aufwand bei der Applikation und der Steuerung des Anteils an flüchtigen Substanzen in den einzelnen Schichten.

5

So können zu hohe Nassschichtdicken zu einem falschen Farbton der resultierenden Basislackierung führen. Eine unzureichende Trocknung kann eine unerwünschte Klebrigkeit der Basislackierung hervorrufen. Zu hohe Restlösemittel- und/oder Restwassergehalte und/oder ein zu schnelles Entfernen von Lösemitteln und/oder

10 Wasser können schon ab Nassschichtdicken von 20 µm zur Bildung von Kochern und Nadelstichen in der Basislackierung führen. Dadurch resultieren Basislackierungen mit mangelnden technologischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Haftung, der Steinschlagbeständigkeit, der Schwitzwasserbeständigkeit und des Farbtons und des Flopverhaltens.

15

Nach der Nass-in-nass-Applikation von Basislack und Klarlack kann es zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den Nassschichten kommen. Insbesondere kann es zum Einbrechen des Klarlacks kommen, was die Vermattung der resultierenden Klarlackierung zur Folge hat. Der Stand der Technik macht nur 20 punktuelle Vorschläge zur Lösung von Einzelproblemen:

- so sollen gemäß der EP 0 395 266 A 1, Seite 5, Zeilen 47 bis 58; die applizierten Basislackschichten während einer Minute bis einer Stunde bei 71 bis 93 °C vorgetrocknet werden. Die Temperatur soll so gewählt werden, dass die Trägerfolie nicht verformt oder abgebaut wird.
- Nach der EP 0 754 740 A 2, Seite 6, Spalte 9, Zeilen 7 bis 11, soll die applizierte Basislackschicht während 5 Minuten bei 60 °C vorgetrocknet werden.
- Nach der EP 0 266 109 A 2 soll ein selbst tragender Verbund aus Basislackschicht und Klarlackschicht hergestellt werden, wobei allerdings keine spezifischen Trocknungsparameter angegeben werden.

35 Auch bei den Klarlackschichten können hohe Nassschichtdicken können schwerwiegende Probleme hervorrufen, sodass Klarlackierungen mit mangelnden

technologischen Eigenschaften resultieren. Insbesondere kann ein zu hoher Anteil an flüchtigen Bestandteilen

5 - Oberflächendefekte an der Klarlackoberfläche unmittelbar nach der Trocknung hervorrufen, was zur Vermattung der Klarlackierung führt,

10 - Oberflächendefekte während der Lagerung der Folie beispielsweise durch Diffusion erzeugen, was zur Welligkeit der Klarlackierung führt, und/oder

15 - Oberflächendefekte beim endgültigen Aushärten der Klarlacksschicht hervorrufen, was zu Kochern führt,

20 sowie Probleme bei der Weiterverarbeitung hervorrufen, wie beispielsweise die Blasenbildung beim Thermoformen und eine zu starke Haftung an der Schutzfolie. Bei 15 der Vortrocknung muss außerdem noch streng darauf geachtet werden, dass die Trocknungstemperatur nicht oberhalb der Erweichungstemperatur der Trägerfolie liegt und keine thermische Vernetzung der Klarlacksschicht und/oder der Aufbau eines zu hohen Molekulargewichts eintreten, weil sich ansonsten die geschilderten Probleme noch verschärfen.

25 Auch in diesem Zusammenhang macht der Stand der Technik nur **punktuelle** Vorschläge zur Lösung von Einzelproblemen:

30 - so sollen gemäß der EP 0 395 266 A 1, Seite 6, Zeilen 39 bis 45, die 25 applizierten Klarlacksschichten während einer Minute bis einer Stunde bei 71 bis 93 °C vorgetrocknet oder gehärtet werden. Die Temperatur soll so gewählt werden, dass die Trägerfolie nicht verformt oder abgebaut wird.

35 - Nach der EP 0 754 740 A 2, Seite 6, Spalte 9, Zeilen 11 bis 15, soll die 30 applizierte Klarlacksschicht während 5 Minuten bei 23 °C abgelüftet und während 45 Minuten bei 80 °C gehärtet werden.

35 - Nach der EP 0 266 109 A 2 soll ein selbst tragender Verbund aus Basislacksschicht und Klarlacksschicht hergestellt werden, wobei allerdings **keine** spezifischen Trocknungsparameter angegeben werden.

Ein weiteres Problem stellen Störungen des Verlaufs beim Auftrag der zweiten Basislackschicht und der Klarlackschicht dar, welche dann auftreten, wenn die Temperatur der konditionierten Lackschicht, auf die die folgende Lackschicht aufgetragen wird, zu hoch ist. Solche Verlaufsstörungen führen insbesondere zu

5 optischen Inhomogenitäten bei der lackierten Folie.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung einer

10 mehrschichtigen Folie F durch Beschichtung einer gegebenenfalls vorbehandelten Trägerfolie mit

- 15 1. einer pigmentierten Basislackschicht,
- 15 2. gegebenenfalls einer zweiten pigmentierten Basislackschicht sowie
- 15 3. einer Klarlackschicht

bereitzustellen, das die vorstehend geschilderten Nachteile des Standes der Technik

20 nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher und sicherer Weise durchgeführt werden kann und hervorragend reproduzierbar mehrschichtige Folien F liefert, die problemlos gelagert und ohne mechanische Beschädigung und/oder Delamination einzelner oder aller Schichten verstreckt werden können und die nach dem Aufbringen auf dreidimensionale Substrate, beispielsweise durch Vorformen der Folien F und

25 Hinterspritzen, und einer bevorzugt sich anschließenden Endhärtung beschichtete dreidimensionale Substrate, insbesondere beschichtete Automobilkarosserien oder Module und Anbauteile für Automobilkarosserien mit farb- und/oder effektgebenden Class-A-Oberflächen, liefern.

30 Insbesondere soll es das neue Verfahren gestatten, Basislackschichten in den erforderlichen hohen Nassschichtdicken zu erzeugen, ohne dass diese zu einem falschen Farbton und/oder einer unerwünschten Klebrigkeit der resultierenden Basislackierung führen. Auch soll die Bildung von Kochern in der Basislackierung vermieden werden. Dadurch sollen letztendlich Basislackierungen mit hervorragenden

35 technologischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Haftung, der Steinschlagbeständigkeit, der Schwitzwasserbeständigkeit und des Farbtons und des Flopverhaltens, resultieren.

Bei dem neuen Verfahren soll es nach der Nass-in-nass-Applikation von Basislack und Klarlack nicht mehr zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den Nassschichten kommen. Insbesondere soll das Einbrechen des Klarlacks vermieden werden, weil dies die Vermattung der resultierenden Klarlackierung zur Folge hätte.

Mit Hilfe des neuen Verfahrens sollen auch die Klarlackschichten in den erforderlichen hohen Nassschichtdicken problemlos hergestellt werden können, sodass Klarlackierungen mit hervorragenden technologischen Eigenschaften resultieren.

10 Insbesondere sollen

- keine Oberflächendefekte an der Klarlackoberfläche unmittelbar nach der Trocknung, die zur Vermattung der Klarlackierung führen,
- 15 - keine Oberflächendefekte während der Lagerung der Folie, die zur Welligkeit der Klarlackierung führen, sowie
- keine Oberflächendefekte beim endgültigen Aushärten der Klarlackschicht, die zu Kochern führen,

20 mehr hervorgerufen werden. Außerdem sollen keine Probleme bei der Weiterverarbeitung mehr eintreten, wie beispielsweise die Blasenbildung beim Thermoformen und eine zu starke Haftung an der Schutzfolie.

25 Weiterhin sollten Verlaufsprobleme, die beim Auftrag der zweiten Basislackschicht sowie beim Auftrag der Klarlackschicht auftreten, vermieden werden.

Bei dem neuen Verfahren soll die Trocknungstemperatur nicht oberhalb der Erweichungstemperatur der Trägerfolie liegen. Des Weiteren sollen bei dem neuen Verfahren keine thermische Vernetzung der Klarlackschicht und/oder der Aufbau eines zu hohen Molekulargewichts eintreten, sodass die Verformbarkeit und Verstreckbarkeit der mehrschichtigen Folien F nach wie vor gewährleistet sind.

35 Die erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie F durch Beschichten einer gegebenenfalls vorbehandelten Trägerfolie mit

1. einer pigmentierten Basislackschicht,
2. gegebenenfalls einer zweiten pigmentierten Basislackschicht sowie

5

3. einer Klarlackschicht,

gefunden, bei dem

- 10 a. ein pigmentierter Basislack auf die Trägerfolie aufgetragen wird, wodurch eine nasse Basislackschicht 1a resultiert, die auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 1b resultiert,
- 15 b. der Verbund aus Trägerfolie und konditionierter Basislackschicht 1b auf eine Temperatur von < 50 °C an der Oberfläche der Basislackschicht 1b eingestellt wird
- 20 c. gegebenenfalls ein zweiter pigmentierter Basislack oder derselbe pigmentierte Basislack zum zweiten Mal auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b aufgetragen wird, wodurch eine nasse Basislackschicht 2a resultiert, die auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y < 10$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 2b resultiert,
- 25 d. gegebenenfalls der Verbund aus Trägerfolie und konditionierten Basislackschichten 1b und 2b auf eine Temperatur von < 50 °C an der Oberfläche der Basislackschicht 2b eingestellt wird,
- 30 e. ein Klarlack auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b oder 2b aufgetragen wird, wodurch eine nasse Klarlackschicht 3a resultiert, die auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $z < 5$ Gew.-%, bezogen auf die Klarlackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte, verformbare, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlackschicht 3b resultiert.
- 35

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie F als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Außerdem wurde die neue Verwendung der mit Hilfe des erfindungsgemäßen

5 Verfahrens hergestellten mehrschichtigen Folie F für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Folien, die der Beschichtung von dreidimensionalen Substraten dienen, gefunden, was im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

10 Die Vorteile der erfindungsgemäßes Lösung

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßes Verwendung

15 gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufwies, sondern in einfacher und sicherer Weise durchgeführt werden konnte und hervorragend reproduzierbar

20 mehrschichtige Folien F lieferte, die problemlos gelagert und ohne mechanische Beschädigung und/oder Delamination einzelner oder aller Schichten verstreckt werden konnten und die nach dem Aufbringen auf dreidimensionale Substrate, beispielsweise durch Vorformen der Folien F und Hinterspritzen, und einer bevorzugt sich anschließenden Endhärtung beschichtete dreidimensionale Substrate, insbesondere

25 beschichtete Automobilkarosserien oder Module und Anbauteile für Automobilkarosserien mit farb- und/oder effektgebenden Class-A-Oberflächen, lieferten.

Insbesondere gestattete es das erfindungsgemäße Verfahren, Basislackschichten in

30 den erforderlichen hohen Nassschichtdicken zu erzeugen, ohne dass diese zu einem falschen Farbton und/oder eine unerwünschte Klebrigkeit der resultierenden Basislackierung führten. Auch konnte die Bildung von Kochern in der Basislackierung vermieden werden. Dadurch resultierten letztendlich Basislackierungen mit hervorragenden technologischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der

35 Haftung, der Steinschlagbeständigkeit, der Schwitzwasserbeständigkeit und des Farbtons und des Flopverhaltens.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kam es nach der **Nass-in-nass**-Applikation von Basislack und Klarlack nicht mehr zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den Nassschichten. Insbesondere konnte das Einbrechen des Klarlacks und damit die Vermattung der resultierenden Klarlackierung vermieden werden.

5

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens konnten auch die Klarlackschichten in den erforderlichen hohen Nassschichtdicken problemlos hergestellt werden, sodass Klarlackierungen mit hervorragenden technologischen Eigenschaften resultierten. Insbesondere traten

10

- keine Oberflächendefekte an der Klarlackoberfläche unmittelbar nach der Trocknung, die zur Vermattung der Klarlackierung führen,

15

- keine Oberflächendefekte während der Lagerung der Folie, die zur Welligkeit der Klarlackierung führen, sowie

- keine Oberflächendefekte beim endgültigen Aushärten der Klarlackschicht, die zu Kochern führen,

20

mehr auf. Außerdem traten keine Probleme, wie beispielsweise die Blasenbildung beim Thermoformen und eine zu starke Haftung an der Schutzfolie bei der Weiterverarbeitung, mehr ein.

25

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens konnten weiterhin Verlaufsprobleme beim Auftrag der zweiten Basislackschicht sowie beim Auftrag der Klarlackschicht vermieden werden.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren war sicher gewährleistet, dass die Trocknungstemperatur nicht oberhalb der Erweichungstemperatur der Trägerfolie lag.

35

Des Weiteren traten bei dem neuen Verfahren keine thermische Vernetzung der Klarlackschicht und/oder der Aufbau eines zu hohen Molekulargewichts mehr ein, sodass die Verformbarkeit und Verstreckbarkeit der mehrschichtigen Folien F nach wie vor gewährleistet waren.

35 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Materialien

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle üblichen und bekannten Trägerfolien, Schutzfolien und Haftsichten eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in den amerikanischen Patenten US 4,810,540 A, US 4,931,324 A oder US 5,114,789 5 A, den europäischen Patenten EP 0 266 109 B 1, EP 0 285 071 B 1, EP 0 352 298 B 1 oder EP 0 449 982 B 1, den europäischen Patentanmeldungen EP 0 050 794 A 1, EP 0 261 815 A 1, EP 0 395 266 A 2, EP 0 754 740 A 2 oder EP 0 949 120 A 1 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 96/40449 A 1 oder WO 03/016095 A 1 beschrieben werden. Die Trägerfolien können pigmentiert oder unpigmentiert sein. 10 Insbesondere werden die aus der WO 03/016095 A 1, Seite 16, Zeile 19, bis Seite 17, Zeile 3, beschriebenen Trägerfolien eingesetzt. Dabei können die pigmentierten Trägerfolien in ihrem Farbton den später hierauf befindlichen Basislackierungen angepasst sein. Die zu beschichtende Oberfläche der Trägerfolien kann vor der Applikation der Lacke in üblicher und bekannter Weise chemisch und/oder physikalisch 15 vorbehandelt werden. Die Schutzfolien, welche auf den Verbund Trägerfolie-Lackschicht-Verbund aufgebracht werden, sind mit den Klarlackschichten 3b verträglich.

Als pigmentierte Basislacke für die Herstellung der pigmentierten Basislackschichten 20 1a sowie gegebenenfalls 2a können alle üblichen und bekannten, insbesondere wässrigen, Basislacke verwendet werden, wie sie beispielsweise in der WO 03/016095 A 1, Seite 10, Zeile 15, bis Seite 14, Zeile 22, beschrieben werden. Weiterhin bevorzugt werden wässrige Basislacke eingesetzt, wie sie in EP 0 754 740 und in US 5,030,514 A beschrieben werden. Dabei können für die Herstellung der pigmentierten 25 Basislackschichten 1a sowie gegebenenfalls 2a unterschiedliche Basislacke oder derselbe Basislack verwendet werden.

Als Klarlacke für die Herstellung der Klarlackschichten 3a können alle üblichen und bekannten, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren, flüssigen Klarlacke 30 verwendet werden, wie sie beispielsweise in der WO 03/016095 A 1, Seite 25, Zeile 7, bis Seite 27, Zeile 11, beschrieben werden. Bevorzugt werden Klarlacke eingesetzt, die mit UV-Strahlung endgehärtet werden und die beispielsweise in DE 199 17 965 A1 beschrieben sind.

35 Unter aktinischer Strahlung ist hier und im Folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie

Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung und Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Verfahren

5 und Vorrichtungen

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Vorrichtungen eingesetzt, die die kontinuierliche Beschichtung von bandförmigen Trägerfolien mit Basislacken und Klarlacken gestatten. Dabei befinden sich die

10 Applikationsvorrichtungen und die Trägerfolien in relativer Bewegung zueinander. Insbesondere sind die Applikationsvorrichtungen stationär, wobei die Trägerfolien in kontinuierlicher Bewegung hieran vorbeigeführt werden. Dabei können die Applikationsvorrichtungen quer zur Bewegungsrichtung der Trägerfolien hin und her bewegt werden.

15

Vorzugsweise wird der Basislack mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens aufgetragen. Beispiele geeigneter gerichteter Applikationsverfahren sind aus der WO 03/016095 A 1, Seite 15, Zeilen 6 bis 19, bekannt. Insbesondere werden Rakel, Gießvorrichtungen und Walzen verwendet.

20

Ist aufgrund der Pigmentierung eine bestimmte Gleichmäßigkeit der Verteilung erforderlich und/oder bezweckt man mit der Pigmentierung die Einstellung eines ganz besonderen Farbtöns und/oder optischen Effekts, dann wird auf die konditionierte Basislackschicht 1b noch die Basislackschicht 2a aufgetragen. Vorzugsweise wird dabei der Basislack mit Hilfe eines nicht gerichteten Applikationsverfahrens appliziert, das in der resultierenden Basislackschicht 2a bzw. 2b keine Anordnung der Pigmente in einer Vorzugsrichtung hervorruft; d. h., die Pigmente sind in der Basislackschicht 2a und damit auch in der konditionierten Basislackschicht- 2b isotrop verteilt. Beispiele geeigneter nicht gerichteter Applikationsverfahren und Vorrichtungen hierfür sind aus der WO 03/016095 A 1, Seite 20, Zeile 4, bis Seite 23, Zeile 25, bekannt. Insbesondere werden pneumatische oder elektrostatische Spritzvorrichtungen verwendet, wie sie in der WO 03/016095 A 1, Seite 20, Zeile 4, bis Seite 23, Zeile 25 beschrieben sind.

35

Um den zur Anpassung an eine vorgegebene Farbtonvorlage erforderlichen Farb- und/oder Flopeffekt der letztendlich resultierenden Basislackierung zu erzielen, kann die Applikation der Basislackschicht 2a auch durch elektrostatische Hochrotation oder durch elektrostatisch unterstützte pneumatische Zerstäubung erfolgen.

Dabei kann die Basislackschicht 1a mit Hilfe eines der vorstehend beschriebenen, gerichteten Applikationsverfahren, das in der resultierenden Basislackschicht 1a bzw. 1b eine Anordnung der Pigmente in einer Vorzugsrichtung, d. h., eine anisotrope

5 Verteilung der Pigmente hervorruft, aufgetragen werden.

Wenn eine Trägerfolie eingesetzt wird, die hinsichtlich ihrer Farbgebung weitgehend oder vollständig der zu erreichenden Farbe der letztendlich resultierenden Basislackierung entspricht, kann als Basislackschicht 1a lediglich eine nicht deckende,

10 farb- und/oder effektgebende Schicht durch elektrostatisch unterstützte pneumatische Zerstäubung oder pneumatische, elektrostatische Hochrotation appliziert werden.

Die flüssigen Klarlacke können mit Hilfe der vorstehend beschriebenen gerichteten und nicht gerichteten Applikationsverfahren aufgetragen werden. Bevorzugt werden die

15 Klarlacke mit gerichteten Applikationsverfahren aufgetragen, ganz bevorzugt mit Extrusionsgießern. Sind die flüssigen Klarlacke (auch) mit aktinischer Strahlung härtbar, werden sie unter Ausschluss von aktinischer Strahlung aufgetragen und weiter verarbeitet.

20 Für die Konditionierung der nassen Basislackschichten 1a und gegebenenfalls 2a sowie der nassen Klarlackschichten 2a werden bevorzugt thermische und/oder Konvektionsverfahren verwendet, wobei übliche und bekannte Vorrichtungen, wie Durchlauföfen, NIR- und IR-Heizstrahler, Gebläse und Blastunnel, eingesetzt werden. Diese Vorrichtungen können auch miteinander kombiniert werden.

25 Die im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierenden Verbunde aus Trägerfolie und Basislackschicht 1b oder Trägerfolie, Basislackschicht 1b und Basislackschicht 2b können vor der Applikation der jeweils nächsten Schicht aufgewickelt, zwischengelagert, transportiert und einer anderen

30 Applikationsvorrichtung zugeführt werden, worin sie mit dieser nächsten Schicht beschichtet werden. Zu diesem Zweck können die Verbunde mit Schutzfolie bedeckt werden, die vor der Applikation der nächsten Schicht wieder abgezogen werden.

35 Vorzugsweise wird aber das erfindungsgemäße Verfahren in einer kontinuierlichen Anlage durchgeführt, die alle notwendigen Applikationsvorrichtungen und Vorrichtungen zur Konditionierung enthält. Darüber hinaus enthält diese kontinuierliche Anlage übliche und bekannte Vorrichtungen für die Zufuhr der Basislacke und

Klarlacke zu den Applikationsvorrichtungen, Abwickelvorrichtungen für die Trägerfolien und Schutzfolien und Aufwickelvorrichtungen für die mehrschichtigen Folien F, Antriebsvorrichtungen für die Bewegung der Folien und gegebenenfalls der Applikationsvorrichtungen, Absaugvorrichtungen für die flüchtigen Substanzen, 5 Kühlgebläse und/oder Kühlwalzen für die Einstellung der Oberflächentemperatur der konditionierten Lackschichten, Mess- und Regelvorrichtungen sowie gegebenenfalls Vorrichtungen für die Abschirmung von aktinischer Strahlung.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

10

Verfahrensschritt a.

15 Im Verfahrensschritt a. wird ein pigmentierter Basislack auf die Trägerfolie appliziert, wodurch eine nasse Basislackschicht 1a resultiert, die bevorzugt durch Erhitzen und/oder Konvektion auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, vorzugsweise < 7 Gew.-%, besonders bevorzugt < 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basislackschichten eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 1b resultiert. Die Applikation erfolgt bei Kabinenbedingungen, wie sie beispielsweise aus der OEM-Serienlackierung bekannt sind.

20

Vorzugsweise weist die nasse Basislackschicht 1a eine Schichtdicke von 50 bis 150 μm auf.

25 Hier und im Folgenden sind unter »flüchtigen Substanzen« alle Bestandteile der Basislacke und auch der Klarlacke zu verstehen, die nach der Härtung der aus dem Basislacken und Klarlacken hergestellten Basislackschichten und Klarlackschichten nicht in den resultierenden Basislackierungen und Klarlackierungen verbleiben. Insbesondere handelt es sich bei den flüchtigen Substanzen um organische Lösemittel und Wasser.

30

35 Vorzugsweise wird vor der Konditionierung die Basislackschicht 1a während 1 bis 6 Minuten, besonders bevorzugt während 2 bis 4 Minuten abgelüftet. Besonders bevorzugt werden bei der Ablüftung die Temperatur, die Luftfeuchte und die Luftgeschwindigkeit, die in der Applikationszone herrschen, eingestellt. Geht der Trocknung eine Ablüftung voraus, erfolgt die Trocknung in einer separaten Trocknungszone.

Bei der Konditionierung der Basislackschicht 1a wird bevorzugt folgende Trocknungskinetik angewandt:

- Im ersten Trocknungsabschnitt kommt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 10 bis 40 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Basislackschicht, zur Anwendung, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x = 12$ bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist, und
- 5 - im letzten Trocknungsabschnitt kommt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 1 bis 6 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Basislackschicht, zur Anwendung, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, besonders bevorzugt < 7 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die
- 10 - Basislackschicht, erreicht ist.
- 15 - Basislackschicht, erreicht ist.

Vorzugsweise wird die Konditionierung der Basislackschicht 1a bei Temperaturen von 30 bis 100 °C durchgeführt. Bevorzugt wird dabei eine Luftfeuchte von 3 bis 15 g/kg eingestellt. Besonders bevorzugt beträgt die Dauer der Konditionierung 1 bis 10 Minuten. Insbesondere liegen die Luftgeschwindigkeiten bei 0,2 bis 15 m/s.

Vorzugsweise weist die resultierende konditionierte Basislackschicht 1b eine Schichtdicke von 10 bis 30 µm auf.

25 Verfahrensschritt b.

Im Verfahrensschritt b. wird der resultierende Verbund aus Trägerfolie und konditionierter Basislackschicht 1b auf eine Temperatur von < 50 °C, insbesondere < 35 °C, an der Oberfläche der Basislackschicht 1b eingestellt.

Verfahrensschritt c.

35 Im optionalen Verfahrensschritt c. wird ein zweiter pigmentierter Basislack oder derselbe Basislack zum zweiten Mal auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b aufgetragen, wodurch eine nasse Basislackschicht 2a resultiert, die bevorzugt durch Erhitzen und/oder Konvektion auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y <$

10 Gew.-%, besonders bevorzugt < 7 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basislackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 2b resultiert.

5 Vorzugsweise weist die nasse Basislackschicht 2a eine Schichtdicke von 25 bis 100 μm auf.

Vorzugsweise wird vor der Konditionierung die Basislackschicht 2a während 1 bis 6 Minuten, besonders bevorzugt während 3 bis 5 Minuten abgelüftet. Besonders 10 bevorzugt werden bei der Ablüftung die Temperatur, die Luftfeuchte und die Luftgeschwindigkeit, die in der Applikationszone herrschen, eingestellt. Geht der Trocknung eine Ablüftung voraus, erfolgt die Trocknung in einer separaten Trocknungszone.

15 Bei der Konditionierung der Basislackschicht 2a wird bevorzugt die folgende Trocknungskinetik angewandt:

- im ersten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 10 bis 40 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen 20 der applizierten Basislackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y = 12$ bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist, und

- im letzten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 1,5 bis 4 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der 25 applizierten Basislackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, besonders bevorzugt < 7 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist.

Vorzugsweise wird die Konditionierung der Basislackschicht 2a bei Temperaturen von 30 30 bis 100 °C durchgeführt. Bevorzugt wird dabei eine Luftfeuchte von 3 bis 15 g/kg eingestellt. Besonders bevorzugt beträgt die Dauer der Konditionierung 1 bis 10 Minuten. Insbesondere liegen die Luftgeschwindigkeiten bei 0,2 bis 15 m/s.

35 Vorzugsweise weist die resultierende konditionierte Basislackschicht 2b eine Schichtdicke von 5 bis 20 μm auf.

Bevorzugt liegt die Gesamtschichtdicke der Basislackschichten 1b und 2b bei 15 bis 50 μm .

Verfahrensschritt d.

5

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Verfahrensschritt d. durchgeführt, wenn eine zweite Basislackschicht 2b vorhanden ist. Bei dem Verfahrensschritt d. wird der resultierende Verbund aus Trägerfolie und konditionierten Basislackschichten 1b und 2b auf eine Temperatur von < 50 °C, insbesondere < 35 °C, 10 an der Oberfläche der Basislackschicht 2b eingestellt.

Verfahrensschritt e.

15 Im Verfahrensschritt e. wird ein Klarlack auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b oder 2b aufgetragen, wodurch eine nasse Klarlackschicht 3a resultiert, die durch Erhitzen und/oder Konvektion auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von z < 5 Gew.-%, insbesondere < 3 Gew.-%, bezogen auf die Klarlackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte, verformbare, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlackschicht 3b resultiert.

20

Vorzugsweise weist die nasse Klarlackschicht 3a eine Schichtdicke von 80 bis 160 μm auf.

25 Vorzugsweise wird vor der Konditionierung die Klarlackschicht 3a während 2 bis 8 Minuten, besonders bevorzugt während 5 bis 7 Minuten abgelüftet. Besonders bevorzugt werden bei der Ablüftung die Temperatur, die Luftfeuchte und die Luftgeschwindigkeit, die in der Applikationszone herrschen, eingestellt. Geht der Trocknung eine Ablüftung voraus, erfolgt die Trocknung in einer separaten Trocknungszone.

30

Bei der Konditionierung der Klarlackschicht 3a wird bevorzugt die folgende Trocknungskinetik angewandt:

35 - Im ersten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 10 bis 30 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Klarlackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von z = 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Klarlackschicht, erreicht ist, und

- im letzten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 0,5 bis 3 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Klarlackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von z 5 < 7 Gew.-%, besonders bevorzugt < 5 Gew.-%, insbesondere < 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Klarlackschicht, erreicht ist.

Vorzugsweise wird die Klarlackschicht 3a während bei Ofentemperaturen von 80 bis 140 °C, insbesondere 90 bis 120 °C, konditioniert.

10

Vorzugsweise liegt die Schichtdicke der konditionierten Klarlackschicht 3b bei 40 bis 80 µm.

15 Mit dem Verfahrensschritt e. resultiert die mehrschichtige Folie F, womit das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen abgeschlossen ist. Es können sich aber weitere geeignete Verfahrensschritte anschließen.

Verfahrensschritt f.

20

Im optionalen Verfahrensschritt f. wird der resultierende Verbund aus Trägerfolie, konditionierter Basislackschicht 1b sowie gegebenenfalls konditionierter Basislackschicht 2b und konditionierter Klarlackschicht 3b (= mehrschichtige Folie F) auf eine Temperatur von < 50 °C, insbesondere < 35 °C, an der Oberfläche der 25 Klarlackschicht 3b eingestellt.

Verfahrensschritt g.

30 Im optionalen Verfahrensschritt g. wird auf die mehrschichtige Folie F eine übliche und bekannte Schutzfolie aufgelegt.

Verfahrensschritt h.

35 Im optionalen Verfahrensschritt h. wird die mehrschichtige Folie F zu einer Rolle gewickelt oder zu kleineren Platten zugeschnitten. Die Rolle kann bis zur weiteren Verwendung der mehrschichtigen Folie gelagert und/oder transportiert werden.

Die erfindungsgemäße Verwendung

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten mehrschichtigen Folien F sind hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Folien geeignet. Diese sind wiederum hervorragend für die Beschichtung von Substraten, vorzugsweise dreidimensionalen Substraten, insbesondere Automobilkarosserien und Module oder Anbauteile hierfür, geeignet. Zu diesem Zweck werden die mehrschichtigen Folien F mit den Substraten verbunden. Dabei werden sie vor, während oder nach ihrer Verbindung verstreckt. Vorzugsweise werden die mehrschichtigen Folien F nach ihrer Verbindung mit den Substraten durch thermische Härtung und/oder Härtung mit aktinischer Strahlung in die farb- und/oder effektgebenden Folien umgewandelt. Vorzugsweise wird die Härtung, wie in der WO 03/016095 A 1, Seite 27, Zeilen 19, bis Seite 28, Zeile 24, beschrieben, durchgeführt.

15 Insbesondere liefern die erfindungsgemäßen Folien F nach ihrem Vorformen, dem Hinterspritzen und der sich anschließenden Endhärtung beschichtete dreidimensionale Substrate, insbesondere beschichtete Automobilkarosserien oder Module und Anbauteile für Automobilkarosserien, mit farb- und/oder effektgebenden Class-A-Oberflächen.

20

Beispiele 1 bis 3

Die Herstellung der mehrschichtigen Folien F1 bis F3

25 Für die Herstellung der mehrschichtigen Folie F1 des Beispiels 1 wurden die handelsübliche, dunkelgrau pigmentierte, 800 µm dicke Trägerfolie auf der Basis von Luran ® der Firma BASF Aktiengesellschaft sowie der handelsübliche Basislack Brillantsilber der Firma BASF Coatings AG (Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen ca. 30 20 Gew.-%, bezogen auf den Lack)verwendet.

Für die Herstellung der mehrschichtigen Folie F2 des Beispiels 2 wurden die handelsübliche, hellgrau pigmentierte, 800 µm dicke Trägerfolie auf der Basis von Luran ® der Firma BASF Aktiengesellschaft sowie der handelsübliche Basislack Travertinbeige der Firma BASF Coatings AG (Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen ca. 20 20 Gew.-%, bezogen auf den Lack) verwendet.

Für die Herstellung der mehrschichtigen Folie F3 des Beispiels 3 wurden die handelsübliche, schwarz pigmentierte, 800 µm dicke Trägerfolie auf der Basis von Luran ® der Firma BASF Aktiengesellschaft sowie der handelsübliche Basislack Obsidianschwarz der Firma BASF Coatings AG (Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen 5 ca. 20 Gew.-%, bezogen auf den Lack) verwendet.

Für die Beispiele 1 bis 3 wurde ein Klarlack gemäß Beispiel 1 der DE 199 17 965 A1 (Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen ca 50 Gew.-%, bezogen auf den Lack) verwendet.

10

Die mehrschichtigen Folien F1 bis F3 wurden nach der folgenden allgemeinen Herstellungsvorschrift hergestellt.

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

15

Die zu beschichtende Oberfläche der Trägerfolie wurde einer Coronavorbehandlung mit 0,5 Kilowatt unterzogen.

20

Der Basislack wurde mit Hilfe einer Kastenrakel einer Breite von 37 cm bei einer Bandgeschwindigkeit von 0,5 m/min auf die Trägerfolie appliziert. Die Applikation wurde bei einer schwachen Luftströmung von 0,2 m/s, einer konstanten Temperatur von 21 ± 1 °C und einer konstanten relativen Luftfeuchte $65 \pm 5\%$ durchgeführt. Die Schichtdicke der resultierenden nassen Basislackschicht 1a betrug 100 µm.

25

Die nasse Basislackschicht 1a wurde während 3 Minuten bei diesen Bedingungen abgelüftet.

30

Die Basislackschicht 1a wurde im ersten Trocknungsabschnitt während 3 Minuten mit einer durchschnittlichen Trocknungsrate von 29 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Basislackschicht, bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x = 13$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, getrocknet.

35

Im letzten Trocknungsabschnitt wurde die Basislackschicht 1a während 3 Minuten mit einer durchschnittlichen Trocknungsrate von 3 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Basislackschicht, bis zu

einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x = 4$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, getrocknet.

5 Dabei lagen die Lufttemperatur bei 90 °C, die Luftfeuchte bei 10g/min und die Luftgeschwindigkeiten bei 10 m/s.

Die resultierende konditionierte Basislackschicht 1b einer Schichtdicke von ca. 20 µm wurde mit Kühlwalzen auf eine Oberflächentemperatur < 30 °C eingestellt.

10 Auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b wurde derselbe Basislack unter den folgenden Bedingungen mit Hilfe eines Systems für die pneumatische Spritzapplikation aufgetragen:

- Ausflussrate: 100 ml/min;
- 15 - Luftdrücke: Zerstäuberluft: 2,5 bar; Hornluft: 2,5 bar;
- Verfahrgeschwindigkeit der Düsen so hoch, dass eine Überlappung der Sprühstrahlen von 60% resultiert;
- Abstand Düse - Folie: 30 cm.

20 Die Applikation wurde bei einer schwachen Luftströmung von 0,5 m/s (senkrechte Anströmung der Folie), einer konstanten Temperatur von 21 ± 1 °C und einer konstanten relativen Luftfeuchte 65 ± 5 % durchgeführt. Die Schichtdicke der resultierenden nassen Basislackschicht 2a betrug 50 ± 2 µm. Die Basislackschicht 2a wurde unter diesen Bedingungen während 3 Minuten abgelüftet.

25 Die Basislackschicht 2a wurde im ersten Trocknungsabschnitt während 3 Minuten mit einer durchschnittlichen Trocknungsrate von 29 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Basislackschicht, bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y = 13$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, getrocknet.

30 Im letzten Trocknungsabschnitt wurde die Basislackschicht 2a während 3 Minuten mit einer Trocknungsrate von 3 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Basislackschicht, bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y = 4$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, getrocknet.

35 Im letzten Trocknungsabschnitt wurde die Basislackschicht 2a während 3 Minuten mit einer Trocknungsrate von 3 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Basislackschicht, bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y = 4$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, getrocknet.

Dabei lagen die Lufttemperatur bei 90 °C, die Luftfeuchte bei 10g/min und die Luftgeschwindigkeiten bei 10 m/s.

Die resultierende konditionierte Basislackschicht 2b einer Schichtdicke von ca. 10 µm
5 wurde mit Kühlwalzen auf eine Oberflächentemperatur < 30 °C eingestellt.

Auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 2b wurde mit Hilfe einer Kastenrakel einer Breite von 37 cm der Klarlack aufgetragen. Die Applikation wurde bei einer schwachen Luftströmung von 0,2 m/s, einer konstanten Temperatur von 21 \pm 1
10 °C und einer konstanten relativen Luftfeuchte 65 \pm 5% durchgeführt. Die Schichtdicke der resultierenden nassen Klarlackschicht 3a betrug 120 µm. Sie wurde unter den genannten Bedingungen während 6 Minuten abgelüftet.

Die Klarlackschicht 3a wurde im ersten Trocknungsabschnitt während 5 Minuten mit
15 einer durchschnittlichen Trocknungsrate von 17,5 Gew-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Klarlackschicht, bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von z = 12,5 Gew.-%, bezogen auf die Klarlackschicht, getrocknet.

20 Die Klarlackschicht 3a wurde im letzten Trocknungsabschnitt während 10 Minuten mit einer durchschnittlichen Trocknungsrate von 1 Gew-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen in der applizierten Klarlackschicht, bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Substanzen von z = 2,5 Gew.-%, bezogen auf die
25 Klarlackschicht, getrocknet.

Dabei lag die Lufttemperatur im Ofen bei 119 °C für alle Trocknungsstufen.

Die resultierende konditionierte Klarlackschicht 3b einer Schichtdicke von 60 µm wurde
30 mit Kühlwalzen auf eine Oberflächentemperatur < 30 °C eingestellt und mit einer Schutzfolie aus Polypropylen bedeckt.

Die resultierende mehrschichtige Folie F wurde zu einer Rolle gewickelt und in dieser Form bis zur weiteren Verwendung gelagert.

35 Die mehrschichtigen Folien F1 bis F3 konnten problemlos zu Rollen gewickelt und bis zur weiteren Verwendung gelagert und/oder transportiert werden, ohne dass dabei

5 ihrer hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere ihre Dimensionsstabilität einerseits und ihrer Verformbarkeit andererseits Schaden erlitten. Sie konnten problemlos zu Platinen geschnitten werden. Die Platinen konnten in luft- und feuchtedichte Folien eingeschweißt werden und in dieser Form monatelang gelagert werden.

Die mehrschichtigen Folien F1 bis F3 waren hervorragend für die Herstellung von Class-A-Oberflächen auf Automobilkarosserien und für die Herstellung von Modulen und Anbauteilen mit Class-A-Oberflächen geeignet.

10

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie F durch Beschichten einer gegebenenfalls vorbehandelten Trägerfolie mit
 - 5 1. einer pigmentierten Basislackschicht,
 2. gegebenenfalls einer zweiten pigmentierten Basislackschicht sowie
 - 10 3. einer Klarlackschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass

 - 15 15 a. ein pigmentierter Basislack auf die Trägerfolie aufgetragen wird, wodurch eine nasse Basislackschicht 1a resultiert, die auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 1b resultiert,
 - 20 b. der Verbund aus Trägerfolie und konditionierter Basislackschicht 1b auf eine Temperatur von < 50 °C an der Oberfläche der Basislackschicht 1b eingestellt wird,
 - 25 c. gegebenenfalls ein zweiter pigmentierter Basislack oder derselbe pigmentierte Basislack zum zweiten Mal auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b aufgetragen wird, wodurch eine nasse Basislackschicht 2a resultiert, die auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y < 10$ Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte Basislackschicht 2b resultiert,
 - 30 d. gegebenenfalls der Verbund aus Trägerfolie und konditionierten Basislackschichten 1b und 2b auf eine Temperatur von < 50 °C an der Oberfläche der Basislackschicht 2b eingestellt wird,
 - 35 e. ein Klarlack auf die konditionierte und temperierte Basislackschicht 1b oder 2b aufgetragen wird, wodurch eine nasse Klarlackschicht 3a

resultiert, die durch auf einen Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $z < 5$ Gew.-%, bezogen auf die Klarlackschicht, eingestellt wird, wodurch eine konditionierte, verformbare, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlackschicht 3b resultiert.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Restgehalt an flüchtigen Substanzen in den Verfahrensschritten a., c. und/oder e. durch Erhitzen und/oder Konvektion eingestellt wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt a.
 - im ersten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 10 bis 40 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Basislackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x = 12$ bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist, und
 - 15 - im letzten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 1 bis 6 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Basislackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, besonders bevorzugt < 7 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist,
 - 20 -
- 25 anwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Basislackschicht 1b in dem Verfahrensschritt b. auf eine Temperatur < 35 °C an ihrer Oberfläche eingestellt wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt c.
 - Im ersten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 10 bis 40 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an

flüchtigen Substanzen der applizierten Basislackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $y = 12$ bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist, und

5 - im letzten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von $1,5$ bis 4 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Basislackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $x < 10$ Gew.-%, besonders bevorzugt < 7 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basislackschicht, erreicht ist,

10

anwendet.

15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Basislackschicht 2b in dem Verfahrensschritt d. auf eine Temperatur < 35 °C an ihrer Oberfläche 2b eingestellt wird.

20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt e.

25 - Im ersten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von 10 bis 30 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Klarlackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $z = 10$ bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Klarlackschicht, erreicht ist, und

30 - im letzten Trocknungsabschnitt eine durchschnittliche Trocknungsrate von $0,5$ bis 3 Gew.-%/min, bezogen auf den Gesamtgehalt an flüchtigen Substanzen der applizierten Klarlackschicht, bis ein Restgehalt an flüchtigen Substanzen von $z < 7$ Gew.-%, besonders bevorzugt < 5 Gew.-%, insbesondere < 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Klarlackschicht, erreicht ist,

anwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbund aus Basislackschicht 1b, gegebenenfalls Basislackschicht 2b und Klarlackschicht 3b in einem Verfahrensschritt f. auf eine Temperatur < 50 °C an 5 der Oberfläche der Klarlackschicht 3b eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die die Oberfläche der Klarlackschicht 3b in einem Verfahrensschritt g. mit einer Schutzfolie bedeckt wird.
10. 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt a. der Basislack mit Hilfe eines kontinuierlichen Verfahrens appliziert wird.
15. 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt c. der Basislack mit Hilfe eines kontinuierlichen Verfahrens appliziert wird.
12. 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt e. der Klarlack mit Hilfe eines kontinuierlichen Verfahrens appliziert wird.
13. 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt a. der Basislack mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens aufgetragen wird.
14. 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt c. der Basislack mit Hilfe eines nicht gerichteten Applikationsverfahrens aufgetragen wird.
15. 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Seite der Trägerfolie mit einer Haftschicht bedeckt ist.
16. Verwendung der mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten mehrschichtigen Folien F für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Folien.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die farb- und/oder effektgebenden Folien der Beschichtung von Substraten dienen.
18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrschichtigen Folien F nach ihrer Verbindung mit den Substraten durch thermische Härtung und/oder Härtung mit aktinischer Strahlung in farb- und/oder effektgebenden Beschichtungen umgewandelt werden.
19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrschichtigen Folien F vor, während oder nach ihrer Verbindung mit den Substraten verstreckt werden.
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate Automobilkarosserien und Module und Anbauteile hierfür sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/051138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J7/04 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 40 205 A1 (BASF COATINGS AG) 6 March 2003 (2003-03-06) claim 1 example 1 -----	1-20
X	EP 0 379 158 A (KANSAI PAINT CO. LTD) 25 July 1990 (1990-07-25) page 6, line 12 claims; examples -----	1-20

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

8 June 2005

Date of mailing of the International search report

20/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/051138

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10140205	A1	06-03-2003	CA	2453339 A1		27-02-2003
			WO	03016095 A1		27-02-2003
			EP	1423299 A1		02-06-2004
			JP	2004538141 T		24-12-2004
			US	2004175572 A1		09-09-2004
<hr/>						
EP 0379158	A	25-07-1990	CA	2007847 A1		18-07-1990
			DE	69004274 D1		09-12-1993
			DE	69004274 T2		24-02-1994
			EP	0379158 A2		25-07-1990
			JP	2289630 A		29-11-1990
			US	5011881 A		30-04-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051138

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/04 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 40 205 A1 (BASF COATINGS AG) 6. März 2003 (2003-03-06) Anspruch 1 Beispiel 1 -----	1-20
X	EP 0 379 158 A (KANSAI PAINT CO. LTD) 25. Juli 1990 (1990-07-25) Seite 6, Zeile 12 Ansprüche; Beispiele -----	1-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

8. Juni 2005

20/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10140205	A1	06-03-2003	CA WO EP JP US	2453339 A1 03016095 A1 1423299 A1 2004538141 T 2004175572 A1	27-02-2003 27-02-2003 02-06-2004 24-12-2004 09-09-2004
EP 0379158	A	25-07-1990	CA DE DE EP JP US	2007847 A1 69004274 D1 69004274 T2 0379158 A2 2289630 A 5011881 A	18-07-1990 09-12-1993 24-02-1994 25-07-1990 29-11-1990 30-04-1991